

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-097772

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/49

H01B 3/12

H01G 4/12

---

(21)Application number : 11-280188

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.09.1999

(72)Inventor : FUJII MARI  
NAKANO YUKIE  
SATO AKIRA

---

## (54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION, ELECTRONIC PART AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a dielectric porcelain composition which can be sintered at a temperature of  $\leq 1,200^{\circ}\text{C}$  in a non-oxidizing atmosphere but has a high dielectric constant, to provide a method for producing the same, and to provide an electronic part, such as a chip capacitor, which can be sintered at low temperature and whose insulating resistance accelerated life is improved.

**SOLUTION:** This dielectric porcelain composition comprises a main component containing a dielectric oxide having a composition represented by  $[\text{Ba}(1-x)\text{Cax}]\text{O}[\text{Ti}(1-y)\text{Zry}]\text{BO}_2$  and a subsidiary component containing one or more substances selected from the oxides of Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Dd, Ti, Sn, W, Mn, Si and P and/or compounds giving the oxides after sintered. The subsidiary component is contained in an amount of 0.001 to 5% in terms of the oxides on the basis of the total amount of the composition. The symbols A, B, (x), and (y) exhibiting the composition ratio in the formula representing the main component have the relations:  $0.990 \leq A/B < 1.000$ ,  $0.01 \leq (x) \leq 0.25$ , and  $0.1 \leq (y) \leq 0.3$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-97772

(P 2001-97772 A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号		F I		テーマコード* (参考)	
C 0 4 B	35/49			H 0 1 B	3/12	3 0 3	4G031
H 0 1 B	3/12	3 0 3				3 3 5	5E001
		3 3 5				3 3 8	5G303
		3 3 8		H 0 1 G	4/12	3 5 8	
H 0 1 G	4/12	3 5 8		C 0 4 B	35/49	Z	
審査請求		未請求	請求項の数 9	O L		(全 1 2 頁)	
(21)出願番号				(71)出願人			
特願平11-280188				000003067			
				ティーディーケイ株式会社			
				東京都中央区日本橋1丁目13番1号			
(22)出願日				(72)発明者			
平成11年9月30日 (1999. 9. 30)				藤井 真理			
				東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー			
				ディーケイ株式会社内			
				(72)発明者			
				中野 幸恵			
				東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー			
				ディーケイ株式会社内			
				(74)代理人			
				100097180			
				弁理士 前田 均 (外1名)			
				最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物、電子部品およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非酸化性雰囲気で1200℃以下の温度での焼成が可能であるにもかかわらず、高い誘電率を有する誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供することと、低温焼成が可能で、しかも絶縁抵抗の加速寿命が向上されたチップコンデンサなどの電子部品を提供すること。

【解決手段】  $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}$   
 $\wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B} \text{O}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有し、前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、0.001～5%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, y が、 $0.90 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\{ \{ Ba_{(1-x)} Ca_x \} O \} \wedge (Ti_{(1-y)} Zr_y)_B O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、  
 Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有し、  
 前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、  
 $0.001 \sim 5$  モル% 含まれ、  
 前記主成分を示す式中の組成比を示す記号 A, B, x, y が、  
 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、  
 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、  
 $0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係にある誘電体磁器組成物。

【請求項2】 組成物全体に対して、Li の酸化化合物および／または焼成後に Li の酸化化合物となる化合物を、酸化物 (Li<sub>2</sub> O) 換算で  $0.01 \sim 15$  モル% 含有することを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 焼成後の誘電体磁器組成物が、Li の酸化化合物および／または焼成後に Li の酸化化合物となる化合物を、酸化物 (Li<sub>2</sub> O) 換算で  $0.01 \sim 10000$  ppm 含有する特徴とする請求項1または請求項2記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を予め  $50 \sim 1000^\circ\text{C}$  で仮焼きする工程と、この仮焼きで得られた粉体と、 $\{ \{ Ba_{(1-x)} Ca_x \} O \} \wedge (Ti_{(1-y)} Zr_y)_B O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分とを混合する工程とを有する誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項5】 前記仮焼き工程で得られた粉末と、Li の酸化化合物および／または焼成後に Li の酸化化合物となる化合物とを混合する工程をさらに有する請求項4に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項6】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、  
 $\{ \{ Ba_{(1-x)} Ca_x \} O \} \wedge (Ti_{(1-y)} Zr_y)_B O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、  
 Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有し、  
 前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、  
 $0.001 \sim 5$  モル% 含まれ、  
 前記主成分を示す式中の組成比を示す記号 A, B, x, y が、  
 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、  
 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、  
 $0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係にある電子部品。

y が、

$0.990 \leq A/B < 1.000$ 、

$0.01 \leq x \leq 0.25$ 、

$0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係にある電子部品。

【請求項7】 前記誘電体層が、Li の酸化化合物および／または焼成後に Li の酸化化合物となる化合物を、酸化物 (Li<sub>2</sub> O) 換算で  $0.01 \sim 10000$  ppm 含有する特徴とする請求項6に記載の電子部品。

【請求項8】 Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を予め  $50 \sim 1000^\circ\text{C}$  で仮焼きする工程と、この仮焼きで得られた粉体と、 $\{ \{ Ba_{(1-x)} Ca_x \} O \} \wedge (Ti_{(1-y)} Zr_y)_B O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分とを混合する工程と、混合された粉体を用いて誘電体ペーストを作製する工程と、

20 内部電極用ペーストを作製する工程と、  
 前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを交互に積層する工程と、  
 交互に積層された前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを焼成する工程とを有する電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記仮焼き工程で得られた粉末と、Li の酸化化合物および／または焼成後に Li の酸化化合物となる化合物とを混合する工程をさらに有する請求項8に記載の電子部品の製造方法。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば積層型セラミックコンデンサの誘電体層などとして用いられる誘電体磁器組成物の改良と、その誘電体磁器組成物を誘電体層として用いる電子部品およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、積層型セラミックコンデンサは、所定の誘電体磁器組成物からなるグリーンシート上に導電ペーストを印刷し、該導電ペーストを印刷した複数枚のグリーンシートを積層し、グリーンシートと内部電極とを一体的に焼成し、形成されている。そして、従来、卑金属を内部電極として用いることができる非還元性誘電体磁器組成物として、例えば、セラミックスコンデンサで高容量材料の特許番号第2787746号で開示されるようなものが知られている。

【0003】この公報に開示される誘電体磁器組成物は、 $\{ (Ba_{(1-x)} Ca_x Sr_y) O \} \wedge (Ti_{(1-z)} Zr_z)_B O_2$  にて示される誘電体酸化物を主成分とする。ただし、 $1.000 \leq A$

$B < 1.020$ ,  $0.01 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 \leq y \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.20$ である。

【0004】しかしながら、この誘電体磁器組成物では、焼成時に発生する誘電体材料の還元反応を抑えることができるものの、焼成に  $1220^\circ\text{C}$  以上の高い焼成温度が必要である。

【0005】また、近年、低温焼成が可能な誘電体磁器組成物として、特開平 10-279353 号公報、特公平 6-14496 号公報、および特開平 4-367559 号公報に開示されるようなものが知られている。特公平 6-14496 号公報には、 $\{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_m (\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{R}_z)\text{O}_{2-z/2}$  にて表される主成分と、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{MO}$  ( $\text{MO}$  は  $\text{BaO}$  等) からなる添加成分との混合物を焼成してなる誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、主成分中の  $\text{R}$  は  $\text{Y}$  等の希土類元素であり、 $1.00 \leq m \leq 1.04$  である。

【0006】この公報には、主成分を  $1200^\circ\text{C}$  で仮焼きし、添加成分を  $1000^\circ\text{C}$  で仮焼きし、主成分と添加成分の仮焼粉末とを混合し、この混合粉末でスラリーを形成し、所定形状に成形し、 $1150^\circ\text{C}$  で焼成することにより焼結体が得られることが開示してある。

【0007】また、特開平 4-367559 号公報には、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_n \text{O}_3 + a\text{M1} + b\text{M2} + c\text{M3}$  にて表される磁器組成物が開示されている。ただし、 $\text{M1}$  は  $\text{Mn}$  等の化合物、 $\text{M2}$  は  $\text{Si}$  の化合物、 $\text{M3}$  は  $\text{Y}$  の化合物である。

【0008】この公報には、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等の粉末を混合し、この粉末を  $1050 \sim 1240^\circ\text{C}$  で仮焼きし、この仮焼粉末を用いて成形体を作製し、 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$  で焼成することにより焼結体が得られることが開示されている。これらの誘電体磁器組成物では、還元性雰囲気中で焼成しても磁器が還元されず、長寿命のチップコンデンサを得ることができる。

【0009】また、特開平 10-279353 号公報には、 $\{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_\Delta (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_\text{B} \text{O}_3$  を主成分とし、 $\text{Y}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{B}$  または  $\text{Si}$  の酸化物を副成分として含む誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、 $0.990 \leq A/B < 1.02$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$  である。さらに、特開平 11-130531 号公報には、 $\{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_\Delta (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_\text{B} \text{O}_3$  を主成分とし、 $\text{Y}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$  および  $\text{Ca}$  の酸化物を副成分として含む誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、 $0.98 \leq A/B < 1.01$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$  である。

【0010】しかしながら、これらの公報に示す誘電体

磁器組成物では、薄層化の点で問題があると共に、焼成温度が高いなどの課題があった。

【0011】積層型セラミックチップコンデンサは、通常、内部電極用のペーストと、誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。内部電極には、一般に、 $\text{Pd}$  や  $\text{Pd}$  合金が用いられているが、 $\text{Pd}$  は高価であるため、比較的安価な  $\text{Ni}$  や  $\text{Ni}$  合金が使用されつつある。ところで、内部電極を  $\text{Ni}$  や  $\text{Ni}$  合金で形成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまう。

【0012】このため、一般に、脱バインダ後は、 $\text{Ni}$  と  $\text{NiO}$  の平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成を行っている。この場合、誘電体材料の緻密化を図るため、通常、焼結助剤として  $\text{SiO}_2$  が加えられる。また、誘電体層の還元による絶縁抵抗の低下等を防止するため、 $\text{Mn}$  の添加や、 $\text{Ca}$  置換等も行われている。

【0013】しかし、 $\text{Ni}$  や  $\text{Ni}$  合金製の内部電極を有する積層型チップコンデンサは、大気中で焼成して製造される  $\text{Pd}$  製の内部電極を有する積層型チップコンデンサに比べて、絶縁抵抗の寿命が圧倒的に短く、信頼性が低いという問題があった。

【0014】ところが、この問題は、本発明者等により提案された、ある特定の組成を有する誘電体酸化物を主成分として含有し、 $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$  および  $\text{P}$  の酸化物および/または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上を特定量添加した誘電体材料と、 $\text{Ni}$  または  $\text{Ni}$  合金の内部電極材料とを積層して焼成した積層型セラミックチップコンデンサにより、ほぼ解決することができた (特開平 3-133116 号公報)。すなわち、この公報に示すように、 $\text{Y}$  等を副成分として添加すれば、従来の無添加の誘電体材料を持つチップコンデンサに比べ、寿命が約 2~10 倍に増大し、ある程度優れた信頼性が得られることが判明した。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような組成の誘電体層を備える積層型セラミックチップコンデンサにおいては、 $1400^\circ\text{C}$  未満では緻密化しないという問題があり、そこで従来では、焼結助剤として  $\text{SiO}_2$  を用いて、上記磁器組成物の低温化焼成を可能としていた。

【0016】しかしながら、従来のように、主成分 ( $A/B < 1$ ) に対して、焼結助剤として  $\text{SiO}_2$  の比率を多くした場合には、半導体化を生じたり、絶縁抵抗も低く加速寿命も短いという問題があった。

【0017】本発明の目的は、非酸化性雰囲気中で  $1200^\circ\text{C}$  以下の温度での焼成が可能であるにもかかわらず、高い誘電率を有する誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供することである。また、本発明の目的は、低温焼成が可能で、しかも絶縁抵抗の加速寿命が向上された

チップコンデンサなどの電子部品を提供することである。

#### 【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は、積層型セラミックチップコンデンサなどの電子部品の誘電体層として用いられる誘電体磁器組成物において、Y等添加の誘電体磁器組成物に比べ、更に低温での焼成を可能にし、より一層に信頼性を向上させ、しかも、この高信頼性化により、誘電体層を $10\mu\text{m}$ 以下の薄層化を可能とする誘電体磁器組成物について鋭意検討した結果、

特定組成の誘電体磁器組成物において、組成比の範囲を特定することで、本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0019】すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B}_2 \text{O}_7$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有し、前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、 $0.001 \sim 5$ モル%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係にあることを特徴とする。

【0020】本発明に係る誘電体磁器組成物において、好ましくは、組成物全体に対して、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化化合物となる化合物を、酸化物(Li<sub>2</sub>O)換算で $0.01 \sim 15$ モル%含有する。

【0021】本発明に係る誘電体磁器組成物において、好ましくは、焼成後の誘電体磁器組成物が、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化化合物となる化合物を、酸化物(Li<sub>2</sub>O)換算で $0.01 \sim 10000$ ppm含有する。焼成後の誘電体磁器組成物中のLiの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化化合物となる化合物の含有量は、原子吸光分析などで測定される。

【0022】本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を予め $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で仮焼きする工程と、この仮焼きで得られた粉体と、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B}_2 \text{O}_7$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分とを混合する工程とを有する。

【0023】本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法において、好ましくは、前記仮焼き工程で得られた粉末と、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸

化化合物となる化合物とを混合する工程をさらに有する。

【0024】本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B}_2 \text{O}_7$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有し、前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、 $0.001 \sim 5$ モル%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係にあることを特徴とする。

【0025】本発明に係る電子部品において、好ましくは、前記誘電体層が、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化化合物となる化合物を、酸化物(Li<sub>2</sub>O)換算で $0.01 \sim 10000$ ppm含有する。

【0026】本発明に係る電子部品の製造方法は、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を予め $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で仮焼きする工程と、この仮焼きで得られた粉体と、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B}_2 \text{O}_7$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分とを混合する工程と、混合された粉体を用いて誘電体ペーストを作製する工程と、内部電極用ペーストを作製する工程と、前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを交互に積層する工程と、交互に積層された前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを焼成する工程とを有する。

【0027】本発明に係る電子部品の製造方法において、好ましくは、前記仮焼き工程で得られた粉末と、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化化合物となる化合物とを混合する工程をさらに有する。

#### 【0028】

【作用】本発明に係る誘電体磁器組成物は、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の低温で焼成することができると共に、絶縁抵抗の加速寿命も40時間( $200^\circ\text{C}$ , DC8V/ $\mu\text{m}$ )以上に向上する。また、本発明に係る誘電体磁器組成物を誘電体層とするチップコンデンサなどの電子部品では、内部電極の途切れや太りが低減し、長寿命化する効果が得られる。

【0029】また、本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法では、従来より低温での焼成が可能でありながら、緻密性の高い焼結体が得られる。

【0030】さらに、本発明に係る電子部品の製造方法では、従来より低温での焼成が可能でありながら、緻密

性の高い焼結体から成る誘電体層が得られ、しかも、内部電極の途切れや太りが低減し、長寿命化する効果が得られる。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの要部断面図である。

#### 【0032】積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0.6~5.6mm)×(0.3~5.0mm)×(0.3~1.9mm)程度である。

【0033】内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

#### 【0034】誘電体層2

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。本発明の誘電体磁器組成物は、 $\{ \{ Ba_{(1-x)} Ca_x \} O \}_A (Ti_{(1-y)} Zr_y)_B O_z$  で表される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物から選ばれる1種類以上を含む副成分とを有する。この際、酸素(O)量は、上記式の科学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0035】上記式中、xは、0.01以上0.25以下、好ましくは0.05以上0.10以下である。また、yは、0.1以上0.3以下、好ましくは0.1以上0.2以下である。また、A/Bは、0.990以上1.000未満、好ましくは0.995以上0.999以下である。

【0036】この組成において、xはCa原子数を表すが、このCaは、主に焼結安定性として作用するとともに、絶縁抵抗値を向上させる元素として作用するものである。xが0.01未満になると、焼成温度が1250℃以上となり絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ を下回ることになり、また、xが0.25を超えると、比誘電率が8000を下回り、いずれの場合でも、積層セラミックコンデンサとしての基本特性を満足することができない。従って、xの値は、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の範囲が望

ましい。

【0037】前記組成式において、yはZrの原子数を表すが、このZrは、主にキュリー点を低温側に移動させるシフターとして作用するものである。yが0.1未満となると誘電損失が8%を超えてしまい、また、yが0.3を超えると比誘電率が8000を下回り、いずれの場合でも積層セラミックコンデンサとしての基本特性を満足することができない。従って、yの値は $0.1 \leq y \leq 0.3$ の範囲が望ましい。

【0038】前記組成式において、A/Bが0.99未満になると、焼成時に誘電体層の異常粒成長が生じると共に、絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ 未満となってしまう、また、A/Bが1.00を超えると焼結性が低下し、緻密な焼結体を得られない。従って、A/Bは $0.99 \leq A/B < 1.00$ の範囲が好ましい。そして、従来の誘電体磁器組成物と異なる点は、 $A/B < 1$ の範囲で副成分を添加することと、Li酸化物を添加する点にある。

【0039】このように、副成分を添加することにより、主成分の $A/B < 1$ の範囲での誘電特性を劣化させることなく低温焼成が可能となり、誘電体層を薄層化した場合の信頼性不良を低減することができ、長寿命化を図ることができるのである。

【0040】本発明では、副成分が組成物の全体に対して0.001モル%未満となると、焼結性が低下し、緻密な焼結体を得られない。また、5モル%を超えると、絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ を下回ることになり、積層セラミックコンデンサとしての基本特性を満足することができない。この副成分は、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および/または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上含む。この副成分は、組成物全体に対して、酸化物換算で、0.001~5モル%含まれる。このような副成分を上記モル%範囲で含ませることにより、組成物を焼成して得られる誘電体層を持つセラミックコンデンサの高温負荷寿命が向上する。

【0041】好ましくは、副成分として、マンガンの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物(MnO)換算で0.03~2モル%、好ましくは0.2~1.3モル%、より好ましくは0.2~0.4モル%、リットリウムの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で、0.05~0.5モル%、好ましくは0.08~0.45モル%、より好ましくは0.2~0.4モル%、バナジウムの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)換算で、0.005~0.5モル%、好ましくは0.01~0.1モル%、タングステンの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物(WO<sub>3</sub>)換算

で、0.005～0.3モル%、好ましくは0.01～0.2モル%、より好ましくは0.01～0.1モル%程度含有する。このような副成分を上記範囲で含有させることにより、特に低温での焼結性が向上する。また、上記の副成分以外に、Ni酸化物、Nb酸化物、Mg酸化物、Co酸化物、Hf酸化物等が、副成分の合計として、0.5重量%程度以下含有されてもよい。

【0042】また、本発明に係る誘電体磁器組成物では、組成物全体に対して、Liの酸化化合物および／または焼成後にLiの酸化物になる化合物（たとえばLiの珪酸化合物）を、酸化物（ $Li_2O$ ）換算で、0.01～15モル%を、焼結助材として添加してあることが好ましい。

【0043】これらの量が、上記範囲を外れると、誘電体磁器組成物の焼結性が低下すると共に、得られるセラミックコンデンサの電気特性が低下してしまう傾向にある。なお、Li酸化物は、誘電体磁器組成物に対して直接に添加してもよいが、誘電体磁器組成物を、Liを含む雰囲気ガス中で焼成することでも、得られる焼結体中に含有させることができる。ただし、雰囲気ガス中のLiを、酸化物（ $Li_2O$ ）換算で、0.01～150000ppmで含ませることが好ましい。0.01ppm未満となると焼結性が低下し、緻密な焼結体が得られない。また、150000ppmを超えると、絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ を下回ることになり、積層セラミックコンデンサとしての基本特性を満足することができない。

【0044】上記の副成分は、予め、500～1000℃で仮焼きした後、主成分中に後添加する方法が、低温焼成には望ましく、この副成分とLiの酸化化合物とを、主成分中に後添加する方法が、低温焼成にはさらに望ましい。

【0045】これらの方法により得られた焼成後の誘電体層は、原子吸光分析等で測定した結果、Liを、その酸化物（ $Li_2O$ ）換算で、好ましくは0.01～10000ppm、さらに好ましくは1～5000、特に好ましくは1～500ppm含有することが好ましい。

【0046】なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、グレインと1%以下の粒界相とで構成され、誘電体層2のグレインの平均粒子径は、1～5μm程度あることが好ましい。

【0047】この粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

#### 【0048】内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑

金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P、Fe、Mg等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5～5μm、特に1～2.5μm程度であることが好ましい。

#### 【0049】外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10～50μm程度であることが好ましい。

#### 【0050】積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0051】誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であつてもよく、水系の塗料であつてもよい。

【0052】誘電体原料には、前述した本発明に係る誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分を構成する原料と、副成分を構成する原料と、必要に応じて焼結助剤を構成する原料とが用いられる。主成分を構成する原料としては、Ti、Ba、Sr、Ca、Zrの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。副成分を構成する原料としては、Sr、Y、Gd、Tb、Dy、V、Mo、Zn、Cd、Ti、Sn、W、Mn、SiおよびPの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。焼結助剤を構成する原料としては、Liの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。

【0053】これらの原料粉末は、通常、平均粒子径0.0005～5μm程度のものが用いられる。このような原料粉末から誘電体材料を得るには例えば下記のようにすればよい。

【0054】まず、出発原料を所定の量比に配合し、例



えば、ボールミル等により湿式混合する。次いで、スプレードライヤー等により乾燥させ、その後仮焼し、主成分を構成する上記式の誘電体酸化物を得る。なお、仮焼は、通常500～1300℃、好ましくは500～1000℃、さらに好ましくは800～1000℃にて、2～10時間程度、空気中にて行う。次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉碎し、誘電体材料を得る。副成分と、焼結助剤(SiO<sub>2</sub> またはLi<sub>2</sub>Oなど)とは、それぞれ主成分とは別に仮焼きし、得られた誘電体材料に混合される。この主成分の仮焼き時に、副成分も含めて行くと所望の特性が得られない。また、副成分とLi<sub>2</sub>Oとを含めて行う仮焼きも低温焼成の効果を半減させる。副成分とLi<sub>2</sub>Oとを同時に仮焼きすると、Li化合物を生成し、主成分との反応が著しく低下、あるいは焼成温度が高くなる。

【0055】誘電体層用ペーストを調整する際に用いられる結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤は種々のものであってよい。また、誘電体層用のペーストにはガラスフリットを添加してもよい。結合剤としては、例えばエチルセルロース、アビエチン酸レジン、ポリビニール・ブチラルなど、可塑剤としては、例えばアビエチン酸誘導体、ジエチル蔞酸、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、フタル酸エステル、フタル酸ジブチルなど、分散剤としては、例えばグリセリン、オクタデシルアミン、トリクロロ酢酸、オレイン酸、オクタジェン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン、トリオレイン酸グリセリン、トリスチアリン酸グリセリン、メンセーデン油など、溶剤としては、例えばトルエン、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトンなどが挙げられる。このペーストを焼成する際に、誘電体材料がペースト全体に対して占める割合は50～80重量%程度とし、その他、結合剤は2～5重量%、可塑剤は0.01～5重量%、分散剤は0.01～5重量%、溶剤は20～50重量%程度とする。そして、前記誘電体材料とこれら溶剤などを混合し、例えば3本ロール等で混練してペースト(スラリー)とする。

【0056】なお、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0057】内部電極層用ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0058】内部電極用のペーストを製造する際に用いる導電体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの

混合物を用いる。このような導電体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導電体材料の平均粒子径は、通常、0.1～10μm、好ましくは0.1～1μm程度のものを用いればよい。

【0059】有機ビヒクルは、バインダーおよび溶剤を含有するものである。バインダーとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラル樹脂等公知のものはいずれも使用可能である。バインダー含有量は1～5重量%程度とする。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、クロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、20～55重量%程度とする。

【0060】このようにして得られた内部電極層用ペーストと誘電体層用ペーストとは、印刷法、転写法、グリーンシート法等により、それぞれ交互に積層される。印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離して積層体とする。また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層して積層体とする。

【0061】次に、このようにして得られた積層体を、所定の積層体サイズに切断した後、脱バインダ処理および焼成を行う。そして、誘電体層2を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0062】脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、

保持温度：200～400℃、特に250～350℃、

保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、

雰囲気：空气中。

【0063】焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

保持温度：1000～1200℃、特に1100～1200℃、

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス等。

【0064】ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-7</sup>atm以下、特に10<sup>-7</sup>～10<sup>-13</sup>atmにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0065】焼成後の熱処理は、保持温度または最高温度を900～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、 $10^{-8}$  atm以上、より好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-7}$  atm が好ましい。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0066】保持時間：0～6時間、特に2～5時間、冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub> ガス等。

【0067】なお、N<sub>2</sub> ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気としてもよい。

【0068】このようにして得られた焼結体には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、外部電極用ペースト

は、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0069】このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0070】なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【0071】

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0072】実施例1

出発原料として、ゾルゲル合成により生成された { {Ba<sub>(1-x)</sub>Ca<sub>x</sub>}O} A (Ti<sub>(1-y)</sub>Zr<sub>y</sub>) B O<sub>2</sub> で示される組成の誘電体酸化物から成る主成分を用いた。主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.00$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係の係数にであった。なお、上記誘電体酸化物の平均粒径は、0.4μm、最大粒径は1.5μmであった。

【0073】また、副成分であるMnCO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびWO<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>とを、添加物（添加物全体の平均粒径0.5μm、最大粒径3.3）として、表1に示すモル比にて、各々ボールミルで16時間湿式粉碎し、900℃および3時間の条件で、大気雰囲気中で仮焼きし、その後、解砕のためにボールミルで20時間湿式粉碎し、副成分の添加物とした。そして、主成分と副成分とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を、ボールミルで16時間、湿式粉碎し、表1に示す試料番号1～34のチタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。また、副成分にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>も加えて仮焼きした以外は、前記と同様の方法で、表1に示す試料番号35のチタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。

【0074】

【表1】

試料No.	主成分	主成分 (モル)		含有量 (モル)					後添加 (mol%)
	A/E	x	Y	HnO	YD <sub>s</sub>	VO <sub>s</sub>	WO <sub>s</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li
1	1.000	0.08	0.20	0.372	0.111	0.06	0.037	0.59	0
2	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	0
3	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	0.05
4	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	0.3
5	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	1
6	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	5
7	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	15
8	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039	0.587	25
9	0.997	0.08	0.20	0.35	0.259	0.059	0.034	0	0
10*	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	0.05
11*	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	0.3
12*	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	1
13*	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	5
14*	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	15
15	0.997	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034	0	25
16*	0.991	0.08	0.21	0.352	0.259	0.04	0.034	0	3
17*	0.997	0.08	0.21	0.351	0.258	0.05	0.035	1.122	0.3
18*	0.996	0.08	0.20	0.352	0.255	0.044	0.037	0.753	1
19*	0.997	0.08	0.18	0.348	0.259	0.04	0.034	1.804	1
20	0.990	0.078	0.204	0.353	0.283	0.047	0.038	0.8	1
21	0.985	0.077	0.202	0.351	0.284	0.047	0.037	0.6	1
22	0.987	0.077	0.203	0.352	0.276	0.044	0.037	0.3	1
23	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	0.05
24	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	0.3
25	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	1
26	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	5
27	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	15
28	0.989	0.078	0.203	0.349	0.286	0.04	0.037	0.422	25
29	0.997	0.08	0.20	0.6	0.14	0.01	0.01	0.6	0.3
30	0.997	0.08	0.20	0.3	0.2	0.055	0.034	0.6	0.3
31	0.997	0.08	0.20	0.4	0.3	0.055	0.034	0.36	0.3
32	0.997	0.08	0.20	0.5	0.3	0.055	0.034	0.5	0.3
33	0.997	0.08	0.20	0.4	0.2	0.01	0.01	0.3	0.3
34	0.997	0.08	0.20	0.4	0.2	0.01	0.034	0	0.3
35	0.990	0.05	0.20	0.2	0.2	0.06	0.03	0.6	0.2

【0075】これら試料番号1～35の誘電体材料の各々を用いて、下記に示される配合比にて、ジルコニア製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して誘電体層用ペーストとした。すなわち、誘電体材料：100重量部、アクリル系樹脂：5.0重量部、フタル酸ベンジルブチル：2.5重量部、ミネラルスピリット：6.5重量部、アセトン：4.0重量部、トリクロロエタ

40

ン：20.5重量部、塩化メチレン：41.5重量部の配合比である。  
【0076】次に、下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。すなわち、Ni：44.6重量部、テルピネオール：52重量部、エチルセルローズ：3重量部、ベンゾトリアゾール：0.4重量部である。これらのペーストを用い、以下のようにして、図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0077】まず、誘電体層用ペーストを用いてキャリ

50

アフイルム上に16 $\mu$ m厚のシートを、ドクターブレード法などで形成し、この上に内部電極用ペーストを用いて、内部電極を印刷した。この後、キャリアフィルムから上記のシートを剥離し、内部電極が印されたシートを複数枚積層し、加圧接着した。なお、誘電体層2の積層数は10層であった。次いで、積層体を所定サイズに切断した後、脱バインダ処理、焼成および熱処理を連続して下記の条件にて行った。

#### 【0078】脱バインダ処理

昇温速度：20℃/時間、  
保持温度：250℃、  
保持時間：2時間、  
雰囲気用ガス：air。

#### 【0079】焼成

昇温速度：200℃/時間、  
保持温度：各々、表2に示す温度、  
保持時間：2時間、

冷却温度：300℃/時間、  
 雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> の混合ガス、  
 酸素分圧：10<sup>-8</sup> atm。

【0080】熱処理

保持温度：1000℃、  
 保持時間：3時間、  
 冷却温度：300℃/時間、  
 雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub> ガス、  
 酸素分圧：10<sup>-7</sup> atm。

【0081】なお、それぞれの雰囲気用ガスの加湿に 10  
 は、ウェッターを用い、水温0～75℃にて行った。

【0082】得られた焼結体の端面をサンドブラストに  
 て研磨した後、In-Ga合金を塗布して、試験用電極  
 を形成した。このようにして製造した積層型コンデンサ  
 1のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmで  
 あり、誘電体層2の厚みは10μm、内部電極3の厚み  
 は2μmであった。

【0083】この積層型コンデンサの特性を、基準温度  
 25℃でデジタルLCRメータ（YHP製4274A）  
 にて、周波数1KHz、測定電圧1.0V<sub>rms</sub>の信号 20  
 を入力し、静電容量および誘電損失tanδを測定し  
 た。誘電体磁器の比誘電率ε<sub>r</sub>は、積層型コンデンサの  
 誘電体磁器の試料寸法と静電容量を考慮して算出した。

【0084】なお、絶縁抵抗値は、積層型コンデンサに  
 10Vの直流電圧を1分間印加して測定した。また、破  
 壊電圧は、3V/Sで昇圧し、100mA以上の電流が

流れた電圧を測定した。評価として、比誘電率ε<sub>r</sub>は、  
 小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特  
 性であり、8000以上を良好とした。誘電損失tan  
 δは、誘電体層2の薄膜化を実現し、小型で高誘電率の  
 コンデンサを作成するために重要な特性であり、8%以  
 下を良好とした。絶縁抵抗値は1×10<sup>7</sup> Ω以上を良  
 好とした。破壊電圧は、100V（7V/μm）以上を良  
 好とした。また、これらの特性値は、コンデンサの試  
 料数n=10個を用いて測定した値の平均値から求め  
 た。

【0085】また、コンデンサの高温負荷寿命（絶縁抵  
 抗の加速寿命）を、200℃で8V/μmの直流電圧の  
 印加状態に保持することにより測定した。この高温負荷  
 寿命は、10個の積層型コンデンサ試料について行い、  
 最初にショートしたコンデンサの、印加開始からショ  
 ートに至るまでの時間を測定することにより評価した。高  
 温負荷寿命は、誘電体層を薄層化する際に特に重要とな  
 るものであり、印加開始からショートに至るまでの時間  
 が40時間以上を良品とした。

【0086】また、各コンデンサ試料における誘電体層  
 中のLiの含有量を、Li<sub>2</sub>O換算で、原子吸光分析  
 にて測定した。さらに、コンデンサ試料を切断し、内部  
 電極の途切れがあるか否かを観察した。これらの結果を  
 表2に示した。

【0087】

【表2】

試料No.	焼成温度 (°C)	比誘電率	誘電損失 (%)	絶縁抵抗 I R (Ω)	破壊電圧 (V)	絶縁抵抗 高温高圧 寿命 (h)	焼成後の 残存量 (ppm) Li:O	電極の途切れ (%O、%Li)
1	1250	12000	5	1.00E+10	428.8	30	0	×
2	1250	緻密な焼結体得られず	-	-	-	-	0	-
3	1250	緻密な焼結体得られず	-	-	-	-	5	-
4	1250	7000	4	1.00E+09	-	-	13	×
5	1250	6500	5	1.00E+09	-	-	76	×
6	1250	5400	6	1.00E+09	-	-	143	×
7	1250	2000	4	1.00E+09	-	-	423	×
8	1250	1500	7	1.00E+09	-	-	800	×
9	1250	500	30	1.00E+08	-	-	0	×
10*	1200	12000	4	1.00E+10	563	200	13	○
11*	1200	12000	4	1.00E+10	547	180	144	○
12*	1180	14000	6	1.00E+10	493	140	312	○
13*	1140	12000	6	1.00E+09	647	120	1823	○
14*	1100	10000	8	1.00E+09	483.3	110	5700	○
15	1060	7000	8	1.00E+08	566	144	12170	○
16*	1140	11000	4	1.00E+10	125	250	1248	○
17*	1140	12000	5	1.00E+10	110	220	139	○
18*	1180	14000	6	1.00E+10	551	220	404	○
18*	1140	12500	5	1.00E+10	489.8	200	453	○
20	1100	8000	10	1.00E+09	644	400	484	○
21	1060	異常粒成長	-	-	-	-	472	-
22	1200	異常粒成長	-	-	-	-	444	-
23	1100	異常粒成長	-	-	-	-	14	-
24	1100	異常粒成長	-	-	-	-	28	-
25	1060	異常粒成長	-	-	-	-	157	-
26	1060	異常粒成長	-	-	-	-	907	-
27	1050	異常粒成長	-	-	-	-	2077	-
28	1000	異常粒成長	-	-	-	-	31541	-
29	1140	10000	5.5	1.00E+09	483.3	250	849	○
30	1140	12000	4	1.00E+10	456	180	187	○
31	1180	14000	6	1.00E+10	655	84	180	○
32	1180	12000	6	1.00E+10	485	104	174	○
33	1200	10000	8	1.00E+09	483.3	108	201	○
34	1190	8000	8	1.00E+08	566	106	187	○
35	1250	8000	4.3	2.80E+10	423	40	118	×

【0088】表1および表2において、本発明の特に好ましい実施例に相当する試料番号には、\*印を付けた。表1および表2から分かるように、本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、焼結助剤としてLi<sub>2</sub>Oを用いたことにより、1140℃という低温で焼成しても、比誘電率ε<sub>r</sub>が8000以上となった。また、焼結助剤としてのLi<sub>2</sub>Oを添加していないもの（試料番号2および3）は、緻密な焼結体が得られていないこと

40

から、本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、低温での焼結性が向上していることが分かる。

【0089】副成分の仮焼き温度について、別に実験したところ、1200℃以上の高温で焼成すると副成分の解砕が困難になり、不適正であることが判明した。

【0090】また、試料番号35のように、副成分とLiとを同時に予め仮焼きすると、低温焼成の効果が激減することが確認された。副成分とLiとを同時に予め仮焼きすると、試料番号35と試料番号20とを比較して分かるように、近い組成でも、焼成温度が100℃以上

に上昇し、電極の途切れも観察されることが確認された。

#### 【0091】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、非酸化性雰囲気中で1200℃以下の温度での焼成が可能であるにもかかわらず、高い誘電率を有する誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、低温焼成が可能で、しかも絶縁抵抗の加速寿命が向上されたチップコンデンサなどの電子部品を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

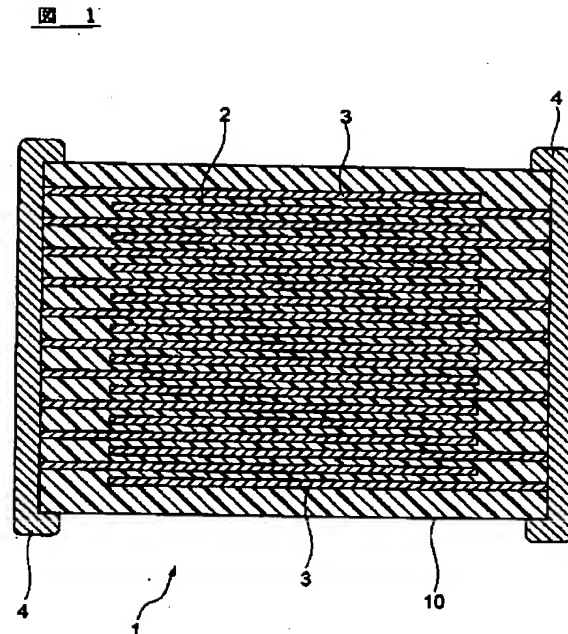
#### 【符号の説明】

- 1…積層セラミックコンデンサ
- 10…コンデンサ素子本体
- 2…誘電体層
- 3…内部電極層

50

4…外部電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 陽  
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティ  
 ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA04 AA05 AA06 AA07  
 AA08 AA11 AA12 AA13 AA17  
 AA18 AA19 AA24 AA26 AA30  
 AA31 AA33 BA09 CA03  
 5E001 AB03 AC03 AC09 AD03 AE00  
 AE01 AE02 AE03 AE04 AF06  
 AH01 AH05 AH06 AH08 AH09  
 AJ01 AJ02  
 5G303 AA01 AB01 AB06 AB14 AB15  
 AB20 BA12 CA01 CB03 CB06  
 CB07 CB16 CB18 CB24 CB30  
 CB31 CB32 CB35 CB36 CB37  
 CB38 CB39 CB40 CB41 CB43  
 DA04 DA06